This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

CHEM. LIB.
QD
305
.H6
B573

B 454365

Methyl-dibenzoylmethan

von

Wilhelm Beyme

Digitized by Google

Digitized by Google

MAR 8 1912

QD
305
.H6
B573

Ueber

Methyl-Dibenzoylmethan

und einige seiner Derivate.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Universität Leipzig

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Wilhelm Beyme

aus Pechau (Prov. Sachsen).

Leipzig-R.
Druck von Oswald Schmidt.
1900.

Digitized by Google

Vorliegende Arbeit wurde im ersten chemischen Laboratorium der Universität Leipzig ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimrat Professor Dr. J. Wislicenus

spreche ich auch an dieser Stelle für seine Unterstützung und das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen herzlichsten Dank aus.

Digitized by Google

Meinen Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by Google

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	5
Darstellung des α-Oxybenzylidenacetophenons (Claisen's Dibenzoylmethan)	6
Methylierung des α-Oxybenzylidenacetophenons	7
Verhalten der Methylverbindung gegen Phenylisocyanat	9
Verhalten der Methylverbindung gegen Hydroxylamin	10
Ueberführung des Monoxims in das 1-3-diphenyl-2-methyl-Isoxazol	12
Verhalten der Methylverbindung gegen Hydrazin	14
Verhalten der Methylverbindung gegen Phenylhydrazin	15
Verhalten der Methylverbindung gegen Semicarbazid	16
Verhalten der Methylverbindung gegen Kaliumhydrat	18
Semicarbazon des Aethylphenylketons	20
Verhalten der Methylverbindung gegen Brom	21
Verhalten der bromierten Methylverbindung gegen Hydroxylamin	22
Verhalten der bromierten Methylverbindung gegen Hydrazin	25
Reduktion der Methylverbindung	26
Versuche zur Darstellung einer Dimethylverbindung	29
Schlussbetrachtung	30

Digitized by Google

Einleitung.

Die 1-3-Diketone bilden eine Gruppe von Verbindungen, die die bekannte Erscheinung der Tautomerie zeigen. Die ausgedehnten Untersuchuugen auf dem Gebiete der Tautomerieerscheinungen haben zu der heute wohl allgemein anerkannten Ansicht geführt, dass es sich um einen Gleichgewichtszustand zwischen Enolform und Ketoform handelt, wenn die betreffende Verbindung flüssig ist, ist sie dagegen fest, so muss sie entweder die Enolform oder die Ketoform darstellen.

Vor einiger Zeit hat nun Herr Professor Dr. J. Wislicenus das nach Claisens Methode dargestellte Dibenzoylmethan, das zur Gruppe der 1-3-Diketone gehört, als die betreffende Enolform erkannt und den Beweis für seine dementsprechende Konstitutionsformel $C_6H_5.C(OH):CH.CO.C_6H_5$ zum Teil in Gemeinschaft mit Wells und P. Schmidt[1]) erbracht. In Verfolgung des Studiums dieses Körpers, dem Wislicenus demgemäss den Namen α-Oxybenzylidenacetophenon giebt, habe ich es auf seine Veranlassung unternommen, die Natriumverbindung mit Methyljodid in Reaktion zu bringen und durch Anstellung einer Reihe von Versuchen mit dem Reaktionsprodukt die Konstitution des letzteren festzustellen.

In vorliegender Arbeit sind die Versuche und ihre Ergebnisse in einer für die Führung des Konstitutionsbeweises geeigneten Reihenfolge beschrieben und schliesslich eine zusammenfassende Betrachtung angestellt worden.

---

[1]) Ann. 308, 220.

Digitized by Google

234735

Darstellung des α-Oxybenzylidenacetophenons. (Claisens Dibenzoylmethan).

Die Darstellung des α-Oxybenzylidenacetophenons geschah nach der von Claisen[1]) angegebenen und von Wislicenus und Wells verbesserten Methode. Doch wurde, um eine möglichst grosse Reinheit des Produktes zu erzielen, die Kupferverbindung desselben dargestellt, diese sorgfältig gereinigt und dann wieder zersetzt. Das Verfahren gestaltete sich also kurz folgendermassen: Man bringt in einen Kolben von ca. 2—3 l Inhalt 100 gr Benzoësäureaethylester, dazu presst man 6 g Natriumdraht und fügt allmählich 30 g Acetophenon hinzu. Durch Einstellen in Wasser reguliert man die Temperatur, doch unterdrückt man die eintretende Erwärmung nicht vollständig. Das bräunlich gelatinöse Reaktionsgemisch lässt man in dem gut verstopften Kolben zwei Tage stehen. Es wird dann Kaliumhydrat (2 Mol.) in alkoholischer Lösung hinzugesetzt und unter häufigem Umschütteln einen halben Tag lang stehen lassen. Man löst dann in kaltem Wasser, fügt Aether bis zur klaren Lösung hinzu, trennt die beiden Schichten von einander und leitet sofort Kohlensäure durch die wässrige Lösung, wobei eine reichliche Ausfällung des Claisenschen Dibenzoylmethans stattfindet. Statt des Einleitens der Kohlensäure kann man zur Vermeidung der Hydrolyse der Natriumverbindung schneller durch Zugeben von Essigsäure ansäueren. In diesem Falle entzieht man der stark getrübten Lösung durch Durchblasen von Luft den Aether, und es findet dann in gleicher Weise die Ausscheidung des α-Oxybenzylidenacetophenons statt. Von der anderen Lösung destilliert man den Aether ab, behandelt den Rückstand mit noch einem Molekul Kaliumhydrat in alkoholischer Lösung und wiederholt denselben Prozess noch drei- oder viermal, wodurch alles α-Oxybenzylidenacetophenon gewonnen wird. Das Reaktionsprodukt wird direct in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von Kupferacetat ver-

[1]) Ann. 291, 52.

Digitized by Google

setzt, bis nach dem Absitzen des entstehenden grünen Niederschlages, der Kupferverbindung des α-Oxybenzylidenacetophenons, die darüberstehende Flüssigkeit grünlichblau gefärbt bleibt. Man saugt die Kupferverbindung ab — zweckmässig erst nach einigem Stehen — und wäscht sie mit Alkohol bis zur völligen Reinheit aus. Dann wird sie getrocknet und mit concentrierter Salzsäure unter gelindem Erwärmen zersetzt. Die Chlorverbindung des Kupfers geht in Lösung, während das α-Oxybenzylidenacetophenon sich abscheidet und nach beendeter Zersetzung abgesogen wird. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen wird es aus wenig heissem Methylalkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Produkt ist noch schwach gelblich gefärbt. Ein rein weisses Präparat erhält man durch Destillation des obigen Präparates im Vacuum, wobei es nach Angaben von J. Wislicenus und P. Schmidt[1]) unter einem Drucke von 18 mm bei 219°—225° unverändert übergeht.

Die Ausbeute war fast stets die von Claisen angegebene, nämlich 80% des Acetophenons; doch hat es sich gezeigt, dass es zweckmässig ist, nicht über 60 gr Acetophenon in einer Synthese zu verarbeiten, weil sich sonst die Ausbeute wesentlich verschlechtert, jedenfalls wegen der dann eintretenden Erschwerung einer guten Regulierung der Reaktionstemperatur.

Methylierung des α-Oxybenzylidenacetophenons.

Zu einem ersten Versuche wurden 5,54 g des α-Oxybenzylidenacetophenons zu der Lösung von 0,58 g Natrium (sehr wenig mehr als die äquivalente Menge) in der ca. 15fachen Menge absoluten Alkohols gegeben. Das Reaktionsgemisch erstarrte sehr schnell zu einem festen Kuchen, der Natriumverbindung des α-Oxybenzylidenacetophenons. Hierzu wurde Methyljodid im Ueberschuss (7 g, ca. 2 Mol. entsprechend) gegeben und am Rückflusskühler solange gekocht, bis ein Tropfen

[1]) Ann. 308, 242.

Digitized by Google

des Reaktionsgemisches, auf feuchtes Lakmuspapier gebracht, keine alkalische Reaktion mehr hervorrief. Schon beim Erkalten schieden sich lange nadelförmige Krystalle aus. Ohne diese abzufiltrieren wurde das überschüssige Jodmethyl und der Alkohol aus dem Wasserbade abdestilliert. Zu dem zurückbleibenden Oele, in dem sich Blättchen von Jodnatrium abgeschieden hatten, wurde zur Lösung der letzteren Wasser gesetzt und tüchtig durchgeschüttelt. Die nicht lösliche, anfangs ölige organische Verbindung erstarrte dabei vollständig. Sie wurde abfiltriert und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. — Es konnte aus der Synthese nur ein Körper isoliert werden, der in reinem Zustande (nach mehrmaligem Umkrystallisieren) in schönen, farblosen, zuweilen über 1 cm langen Nadeln vom Schmelzpunkt 82°—83° krystallisierte.

Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

I. 0,1288 g Substanz gab 0,3790 g CO_2 und 0,0704 g H_2O.
II. 0,1311 g „ „ 0,3860 g „ „ 0,0731 g „

Gefunden:			Berechnet
I.	II.		für $C_{16}H_{14}O_2$:
80,25 % C	80,30 % C	C_{16}	80,67 %
6,07 % H	6,20 % H	H_{14}	5,88 %
—	—	O_2	13,45 %
			100,00

Die Analysenzahlen zeigen, dass in dem Reaktionsprodukt das nächsthöhere Homologe des Dibenzoylmethans, entstanden durch Ersetzen eines Wasserstoffatoms des letzteren durch die Methylgruppe, vorliegt. Die Bildung dieses Körpers, der von hier an kurz Methylverbindung genannt werden soll, erfolgt gemäss der Gleichung

$$C_{15}H_{11}NaO_2 + JCH_3 = NaJ + C_{15}H_{11}(CH_3)O_2.$$

Für eine derartige Verbindung lassen sich unter der Annahme, dass die Phenylgruppen des α-Oxybenzylidenacetophenons ihre Plätze behalten, in erster Linie folgende drei Konstitutionsformeln aufstellen:

Digitized by Google

1) $C_6H_5-C-O(CH_3)$ 2) C_6H_5-C-OH 3) $C_6H_5-C=O$
$\quad\quad\quad

Im vorliegenden Falle wurden 4,5 g der Methylverbindung mit ca. 5 g Phenylisocyanat in einem gut getrockneten Erlemeyer'schen Kölbchen übergossen und derselbe dann mit einem Stopfen mit eingesetztem Chlorcalciumrohr verschlossen. Zum vollständigen Lösen der Methylverbindung in dem Phenylisocyanat ist nur gelindes Erwärmen nötig. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einem Krystallbrei, der nach vierzehnstündigem Stehen auf dem Saugfilter gesammelt und mit kaltem Petroläther, in dem die Methylverbindung ziemlich schwer löslich ist, zur Entfernung des Phenylisocyanats gewaschen wurde. — Es blieben ca. 4 g Krystallnadeln zurück. Dieselben enthielten keinen Stickstoff und zeigten nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 82°—83° der Methylverbindung, der sie auch in der Krystallform glichen.

Es hat also keine Reaktion mit Phenylisocyanat stattgefunden. Daraus ist zu schliessen, dass die Methylverbindung keine Hydroxylgruppe enthält und ihr infolgedessen die Konstitutionsformel

$$2)\quad \begin{array}{l} C_6H_5 - C - OH \\ \qquad\quad \| \\ \qquad\quad C - CH_3 \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5 - C = O \end{array}$$

nicht zukommen kann.

Verhalten der Methylverbindung gegen Hydroxylamin.

5 g der Methylverbindung wurden in Alkohol gelöst und mit der alkoholischem Lösung von überschüssigem (mehr als 2 Mol.) Hydroxylaminchlorhydrat, das durch die nötige Menge Natriumcarbonat neutralisiert wurde, in Reaktion gebracht. Die Reaktionsflüssigkeit wurde vier Tage sich selbst überlassen. Bei Anwendung der eben nötigen Menge Alkohol, um die Ingredienzien in Lösung zu halten, hatten sich nach der angegebenen Zeit farblose, kurze, vierseitige Prismen aus der Lösung abgeschieden. Sie waren stickstoffhaltig und zeigten

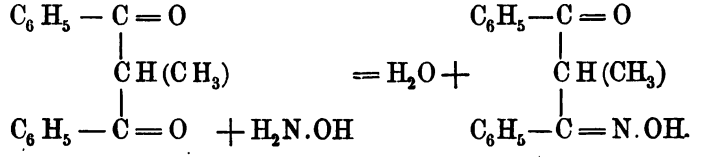
Digitized by Google

bereits nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den konstanten Schmelzpunkt 150°. Auf Zusatz von Wasser fielen aus der Reaktionsflüssigkeit noch reichliche Mengen des Körpers aus, so dass zusammen 5,3 g desselben gewonnen wurden.

I. 0,1608 g Substanz gab 0,4444 g CO_2 und 0,0907 g H_2O
II. 0,1325 g „ „ 0,3660 g „ „ 0,0738 g „
III. 0,1424 g „ „ 7,3 ccm N bei 21° C u. 758 mm
IV. 0,2195 g „ „ 11,3 ccm N bei 20° C u. 756 mm.

Gefunden:				Berechnet
I.	II.	III.	IV.	für $C_{16}H_{15}NO_2$:
75,37% C	75,34% C	—	—	C_{16} 75,89%
6,27% H	6,19% H	—	—	H_{15} 5,93%
—	—	5,87% N	5,90% N	N 5,53%
—	—	—	—	O_2 12,65%
				100,00

Es ist also nur je ein Molekul Hydroxylamin mit einem Molekul der Methylverbindung unter Wasseraustritt in Reaktion gegangen. Für die Bildung des vorliegenden Körpers, des Monoxims der Methylverbindung, gilt die Gleichung



Diese Bildung des Monoxims der Methylverbindung findet eine Analogie in der Bildung der Monoxime von Claisens Dibenzoylmethan,[1]) dessen Isomeren des Loewenheimschen Körpers[2]) und des Acetylacetons.[3]) Mit den übrigen Körpern der Gruppe der 1-3-Diketone wurde bis jetzt nur die Reaktion des Hydroxylamins unter Austritt von 2 Molekulen Wasser und Bildung von Ringkörpern mit sauerstoffhaltigem Fünfring, den Isoxazolen, beobachtet.

[1]) Wislicenus und Wells, Ann. 308, 250.
[2]) Wislicenus, Ann. 308, 252.
[3]) Combes, A. ch. [6]. 12. 215.

Digitized by Google

Eigenschaften: Das Monoxim bildet schöne Krystalle von kurzer, vierseitig prismatischer Form, die bei 150° C scharf schmelzen. Es löst sich schwer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform, leichter in Aether und Benzol. Von heissem Alkohol wird es sehr leicht aufgenommen; beim Erkalten dieser Lösung scheidet es sich in der beschriebenen Krystallform aus. Ferner ist es wie alle Oxime in Natronlauge löslich. Durch Zusatz einiger Tropfen conc. Salzsäure zu der absolut alkoholischen Lösung des Monoxims wird es in das 1-3-diphenyl 2-methyl-Isoxazol übergeführt.

Eine bei höherer Temperatur vorgenommene Oximierung zeigte ein anderes Resultat. 1 g der Methylverbindung, überschüssiges salzsaures Hydroxylamin (mehr als 2 Mol.) und 10 g Alkohol wurden in ein Bombenrohr eingeschmolzen und im Bombenofen ca. 2 Stunden auf 120°—130° erhitzt. Wiederholungen des Versuches zeigten, dass viel kürzeres Erwärmen schon auf Temperaturen von 80°—90° gleichen Effekt hatte. Beim Herausnehmen aus dem Ofen zeigten sich im Rohre in der farblosen Flüssigkeit nur die schönen, mehrere Centimeter langen Prismen des unverbrauchten Hydroxylaminchlorhydrats. Erst beim Schütteln begann eine lebhafte Ausscheidung von flimmernden Blättchen. Die ganze Masse wurde zur Lösung des salzsauren Hydroxylamins in Wasser gegossen. Die blättrigen Krystalle wurden dann abfiltriert. Sie zeigten sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol infolge ihrer Krystallform und ihres Schmelzpunktes 124°—125° mit dem durch Wasserabspaltung aus dem Monoxim erhaltenen 1-3-diphenyl 2-methyl-Isoxazol identisch. Von sämtlichen 1-3-Diketonen sind die betreffenden Isoxazole durch Reaktion mit Hydroxylamin dargestellt worden.

Ueberführung des Monoxims in das Isoxazol.

In derselben Weise wie das Monoxim des α-Oxybenzylidenacetophenons durch wasserentziehende Mittel in das entsprechende Isoxazol übergeht[1]), geschah

[1]) Wislicenus und Wells, Ann. 308, 251.

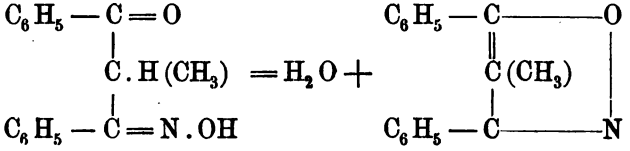
Digitized by Google

dieser Vorgang beim Monoxim der Methylverbindung. Zu der absolut alkoholischen Lösung desselben wurden einige Tropfen concentrierter Salzsäure gesetzt. In kurzer Zeit begann eine allmähliche Ausscheidung schöner, flimmernder Blättchen. Nach dreistündigem Stehen wurde abfiltriert. Aus dem Filtrate konnte noch der grössere Teil durch Abdunsten des Alkohols über Schwefelsäure im Vacuum oder durch Ausfällen mit Wasser gewonnen werden. Die Blättchen wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt wurde bei 124°—125° konstant.

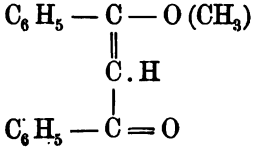
I. 0,1109 g Substanz gab 0,3318 g CO_2 u. 0,0582 g H_2O
II. 0,1470 g „ „ 0,4393 g „ „ 0,0781 g „
III. 0,1513 g „ „ 8,2 ccm N bei 16° C u. 748 mm.

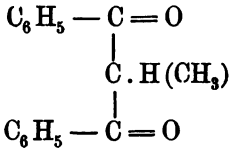
Gefunden:			Berechnet
I.	II.	III.	für $C_{16}H_{13}NO$:
81,60 % C	81,50 % C	—	C_{16} 81,70 %
5,83 % H	5,90 % H	—	H_{13} 5,53 %
—	—	6,25 % N	N 5,96 %
—	—	—	O 6,81 %
			100,00

Das Molekul des vorliegenden Körpers ist danach um H_2O kleiner als das des Monoxims. Es hat also die Abspaltung von 1 Mol. Wasser stattgehabt, und der dadurch entstandene Körper ist zweifellos das 1-3-diphenyl 2-methyl-Isoxazol.



Während das Vorhandensein des Monoxims mit den beiden Formeln

1) 

3) 

Digitized by Google

der Methylverbindung in Uebereinstimmung steht, schliesst die Bildung des Isoxazols die erstere aus. Soll aber die zweite Formel, die Diketonformel, für die Methylverbindung zutreffen, so bleibt es wie bei dem Löwenheimschen Dibenzoylmethan merkwürdig, dass kein Dioxim entsteht.

Verhalten der Methylverbindung gegen Hydrazinhydrat.

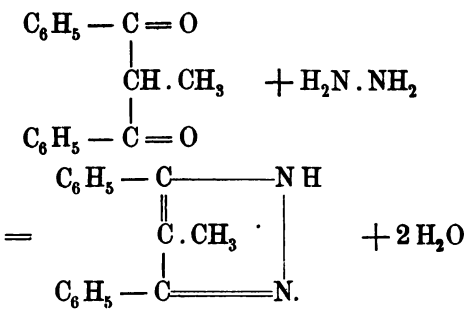
5 g der Methylverbindung wurden in Alkohol gelöst, und dazu wurde überschüssiges Hydrazinhydrat (mehr als 2 Mol.) in Form einer 50 prozentigen wässrigen Lösung gegeben. Innerhalb einer halben Stunde begannen sich weisse Blättchen in reichlicher Menge abzuscheiden. Nach fünf Stunden wurde abfiltriert. Die Blättchen waren sehr leicht löslich in Aether und heissem Alkohol. Aus letzterem schieden sie sich beim Erkalten wieder in blättriger Form ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolzen sie bei 222°—223° und zeigten positive Stickstoffreaktion. Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1185 g Substanz gab 0,3557 g CO_2 u. 0,0691 g H_2O
II. 0,1322 g „ „ 0,3965 g „ „ 0,0758 g „
III. 0,2073 g „ „ 21,6 ccm N bei 17° u. 758 mm
IV. 0,2515 g „ „ 26,7 „ „ „ 17° „ 754 mm

Gefunden:				Berechnet
I.	II.	III.	IV.	für $C_{16}H_{12}N_2$:
81,86% C	81,80% C	—	—	C_{16} 82,05%
6,48% H	6,37% H	—	—	H_{14} 5,98%
—	—	12,41% N	12,29% N	N_2 11,97%
				100,00

Es ist also nur ein Molekul Hydrazin mit der Methylverbindung in Reaktion getreten und zwar unter Austritt von zwei Molekulen Wasser und Ringschluss.

Digitized by Google



Der entstandene Körper ist das 1-3-diphenyl 2-methyl-Pyrazol.

Verhalten der Methylverbindung gegen Phenylhydrazin.

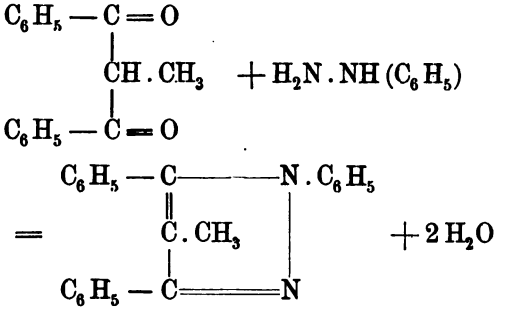
5 g der Methylverbindung und mehr als 2 Mol. Phenylhydrazin wurden in Alkohol gelöst, die Lösungen wurden zusammengegeben und 4 Tage sich selbst überlassen. Es hatte dann die Bildung einer geringen Menge nadliger Krystalle stattgefunden. Ohne diese von der Reaktionsflüssigkeit zu trennen, wurde mit Wasser versetzt. Dabei schied sich ein zähes Oel aus, das bei tüchtigem Durchschütteln in kurzer Zeit vollständig erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete dieser Körper lange, glänzende, gelbliche Nadeln in meist strahliger Anordnung. Dieselben wurden erst nach mehrmaligem Umkrystallisieren weiss und schmolzen dann bei 123°—125°. Ihre Analyse stimmt auf die Formel $C_{22}H_{18}N_2$.

I. 0,1789 g Substanz gab 0,5577 g CO_2 und 0,0980 g H_2O
II. 0,1698 g „ „ 13,8 ccm N bei 18° u. 748 mm.

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $C_{22}H_{18}N_2$:
85,02 % C	—	C_{22} 85,16 %
6,09 % H	—	H_{18} 5,81 %
—	9,27 % N	N_2 9,03 %
		100,00

Digitized by Google

Die Reaktion ist also identisch der mit Hydrazin selbst und gemäss der Gleichung



verlaufen.

Es liegt also das 1-3-5-triphenyl 2-methyl-Pyrazol vor. Die Bildung der beiden Pyrazole reiht die Methylverbindung durchaus den bekannten Gliedern der 1-3-Diketongruppe an, die alle unter den beschriebenen Bedingungen die entsprechenden Pyrazole liefern. In der Diskussion der Konstitutionsformeln (siehe Seite 9) ist sie dahin zu deuten, dass nach Wegfall der Formel 2 nur noch Formel 3 für die Methylverbindung in Betracht kommen kann. Aus Formel 1 lässt sich die Bildung des Pyrazolringes nicht erklären.

Verhalten der Methylverbindung gegen Semicarbazid.

Der Versuch, aus der Methylverbindung durch Einwirkung von Semicarbazid ein Semicarbazon darzustellen, wurde nach der Vorschrift von Thiele[1]) ausgeführt. Zu der Lösung von überschüssigem (mehr als 2 Mol.) Semicarbazidchlorhydrat in möglichst wenig Wasser wurden 5 g Methylverbindung, die zur Bindung der Salzsäure nötige Menge Kaliumacetat und Wasser und Alkohol bis zur vollständigen Lösung gesetzt. Nach 14tägigem Stehen hatten sich ca. 0,1 g

[1]) Ber. 27, 1918.

Digitized by Google

kleiner Kryställchen abgeschieden. Es wurde filtriert. Die Kryställchen enthielten Stickstoff und schmolzen bei 263° unter lebhafter Zersetzung. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nun durch längeres Stehen über Schwefelsäure im Vacuum eingeengt. Neben wenig von den schon oben erwähnten Kryställchen fiel nun eine grössere Menge blättriger Krystalle aus. Nach dem Abfiltrieren wurden die Blättchen durch Kochen mit absolutem Alkohol von den anderen Krystallen getrennt, denn letztere sind selbst in kochendem Alkohol so gut wie unlöslich. Beim Erkalten schieden sich die Blättchen wieder aus, und nach nochmaligem Umkrystallisieren schmolzen sie bei 222°. Die anderen Krystalle liessen sich aus kochendem Wasser umkrystallisieren. Bezüglich ihres Schmelzpunktes ist zu sagen, dass derselbe je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 244°—266° gefunden wurde. Um den Körper bei 244°—245° zum Schmelzen zu bringen, musste er ungefähr eine Minute lang auf diese Temperatur erhitzt werden. Die Analyse des Körpers vom Schmelzpunkte 244°—245° ergab folgende Werte:

I. 0,1790 g Substanz gab 0,1315 g CO_2 u. 0,0838 g H_2O
II. 0,1127 g „ „ 0,0838 g „ „ 0,0513 g „
III. 0,0711 g „ „ 28,9 ccm N bei 15° u. 753 mm.

Gefunden:			Berechnet
I.	II.	III.	für $C_2H_6N_4O_2$:
20,04 % C	20,28 % C	—	C_2 20,34 %
5,20 % H	5,06 % H	—	H_6 5,09 %
—	—	47,40 % N	N_4 47,46 %
—	—	—	O_2 27,11 %
			100,00

Die Analyse des Körpers vom Schmp. 222° stimmt auf die Formel $C_{16}A_{14}N_2$ des 1-3-diphenyl 2-methyl-Pyrazols:

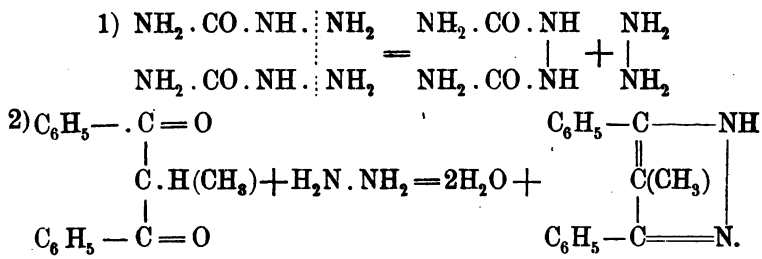
I. 0,1296 g Substanz gab 0,3895 g CO_2 und 0,0752 g H_2O
II. 0,1254 g „ „ 16,4 ccm N bei 15° u. 767 mm.

Digitized by Google

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $C_{16}H_{14}N_2$:
81,97 % C	—	C_{16} 82,05 %
6,45 % H	—	H_{14} 5,98 %
—	12,34 % N	N_2 11,97 %
		100,00

In dem Körper vom Schmp. 244°—245° liegt das schon länger bekannte Hydrazodicarbonamid $NH_2.CO.NH.NH.CO.NH_2$ vor, das Thiele[1]) durch Kochen einer wässrigen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat erhalten hat. — Das andere Reaktionsprodukt ist nach seinem Schmelzpunkt 222° und dem Ergebnis der Analyse identisch mit dem aus der Methylverbindung durch Einwirkung von Hydrazinhydrat erhaltenen 1-3-diphenyl 2-methyl-Pyrazol.

Der Reaktionsvorgang erklärt sich danach leicht so, dass sich 2 Mol. Semicarbazid unter Bildung von einem Molekul Hydrazodicarbonamid und einem Molekul Hydrazin vereinigen, und dass letzteres nun in der bekannten Weise mit der Methylverbindung das Pyrazol bildet.



Verhalten der Methylverbindung gegen alkoholisches Kaliumhydrat.

Um die Methylverbindung durch Spaltung zu zerlegen und aus den Spaltungsprodukten Schlüsse auf die Konstitution der Methylverbindung ziehen zu können, wurden 7,7 g derselben mit überschüssigem alkoholischem

[1]) Ann. 283, 1.

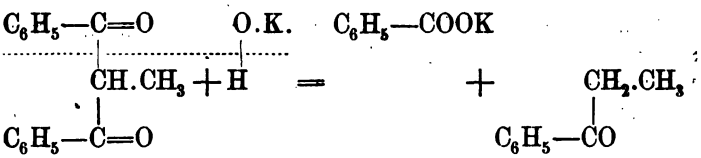
Digitized by Google

Kaliumhydrat in Form einer 10procentigen Lösung sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht. Sofort nach dem Zusetzen der alkoholischen Kaliumhydratlösung trat Gelbfärbung ein, die nachher in braun überging. Beim Erkalten schied sich eine reichliche Menge einer salzartigen Masse aus. Auf Zusatz von Wasser ging zuerst alles wieder in Lösung. Weiterer Wasserzusatz rief eine starke Trübung hervor. Diese wässerig-alkoholische Emulsion wurde mit Aether im Hagemannschen Apparat erschöpfend extrahiert. Die Aetherlösung wurde getrocknet und verdunstet, wobei schliesslich 4,1 g eines bräunlichen Oeles zurückblieben. Die ausgeätherte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, wobei Trübung eintrat, und dann abermals im Hagemannschen Apparate mit Aether ausgezogen. Der getrocknete Aetherauszug hinterliess beim Verdunsten einen gelblich gefärbten festen Körper. Das Gewicht betrug 3,5 g. Er war in Natronlauge löslich und fiel auf Zusatz von Schwefelsäure wieder aus. Mit Wasserdämpfen war er flüchtig und ausserdem sublimierbar. Sublimiert bildete er rein weisse, glänzende Blättchen und zeigte den Schmelzpunkt 120°—121°. Infolgedessen musste er als Benzoësäure angesprochen werden. — Das Oel wurde zur Reinigung und zur Bestimmung des Siedepunktes — soweit die geringe Menge eine solche zuliess — der Destillation unterworfen. Beim Wiederholen der Destillation ging die Hauptmenge fast farblos bei 212° über. — Neben Benzoësäure $C_6H_5.COOH$ musste danach als zweites Spaltungsprodukt Aethylphenylketon $C_2H_5.CO.C_6H_5$, welches nach Morley und Green[1]) bei 218° (corr.) siedet, entstanden sein. Durch Darstellung des Semicarbazons, die im nächsten Abschnitt beschrieben wird, gelang es auch, das vorliegende Oel als Aethylphenylketon zu charakterisieren.

Die Spaltung der Methylverbindung durch alkoholisches Kaliumhydrat kann in Anbetracht der erhaltenen Spaltungsprodukte, Benzoësäure und Aethylphenylketon, nur durch folgende Gleichung dargestellt werden.

[1]) B. 17, 3018.

Digitized by Google



Damit aber ist ein weiterer und schwerwiegender Beweis für die Diketonformel der Methylverbindung erbracht worden.

Das Semicarbazon des Aethylphenylketons.

2 g des Oeles, das wie im vorigen Abschnitt beschrieben aus der Spaltung der Methylverbindung entstanden war, wurden nach der schon erwähnten Methode von Thiele mit einer überschüssigen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und dem zur Bindung der Salzsäure nötigen Kaliumacetat in Wasser zusammengegeben, und dann wurde Alkohol bis zur völligen Lösung hinzugefügt. Nach 13stündigem Stehen hatten sich blättrige Krystalle ausgeschieden, die Stickstoff enthielten und aus warmem Alkohol in weissen filzigen Nädelchen vom Schmelzpunkt 173°—175° anschossen.

In gleicher Weise wurde etwas käufliches Aethylphenylketon mit Semicarbazid in Reaktion gebracht. Es resultierte ein mit dem obigen Körper nach Krystallform und Schmelzpunkt identisches Semicarbazon.

Zur Analyse wurde das bei der Spaltung der Methylverbindung gewonnene Produkt verwendet. Die gefundenen Werte stimmen auf die Formel des Semicarbazons des Aethylphenylketons $C_{10}H_{13}N_3O$:

I. 0,1570 g Substanz gab 0,3598 g CO_2 und 0,1030 g H_2O
II. 0,1051 g „ „ 20,7 ccm N bei 17,5° u. 748 mm.

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $C_{10}H_{13}N_3O$:
62,50 % C	—	C_{10} 62,83 %
7,29 % H	—	H_{13} 6,81 %
—	22,51 % N	N_3 21,99 %
—	—	O 8,37 %
		100,00

Digitized by Google

Es ist somit nicht zweifelhaft, dass das ölige Spaltungsprodukt Aethylphenylpeton ist. — Das Semicarbazon entsteht nach der Gleichung

$$\begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C_6H_5 \end{array} + H_2N.CO.NH.NH_2 = H_2O + \begin{array}{l} C_2H_5 \\ | \\ C{=}N.CO.NH.NH_2. \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

Verhalten der Methylverbindung gegen Brom.

Die Methylverbindung (2 g) und die entsprechende Menge Brom (2 Mol.) wurden getrennt in Chloroform gelöst. Bei tropfenweisem Zusetzen der dunkelroten Bromlösung zur Lösung der Methylverbindung konnte man die momentan eintretende Entfärbung gut beobachten, und in sehr kurzer Zeit, noch während des weiteren Hinzufügens der Bromlösung, wurde die Entwicklung von Bromwasserstoff bemerkbar, die schnell zunahm. Nachdem beide Lösungen vereinigt waren, wurde das Reaktionsgemisch noch eine Stunde sich selbst überlassen und dann das Chloroform im trocknen Luftstrom abgeblasen. Es blieb ein fester Körper (2,8 g) in Form erstarrter Tropfen zurück. Aus Alkohol krystallisierte derselbe in prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkt 66°—67,5°.

Die Brombestimmungen wurden nach der Methode von Carius ausgeführt und stimmten auf die Formel $C_{16}H_{13}O_2Br$.

I. 0,2445 g Substanz gab 0,1471 g AgBr entspr. 0,0626 g Br.
II. 0,2378 g „ „ 0,1412 g „ „ „ 0,0601 g „

Gefunden:		Berechnet
I.	II.	für $C_{16}H_{13}O_2Br$:
25,60 % Br	25,30 % Br	Br 25,24 %

Somit war der Reaktionsvorgang gemäss der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C{=}O \\ | \\ CH(CH_3) \\ | \\ C_6H_5-C{=}O \end{array} + 2\,Br = HBr + \begin{array}{l} C_6H_5-C{=}O \\ | \\ C.Br.(CH_3) \\ | \\ C_6H_5-C{=}O. \end{array}$$

Digitized by Google

Auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Brom konnte kein anderer Verlauf der Reaktion beobachtet werden, und es resultierte stets dasselbe Produkt $C_{16}H_{13}O_2Br$ vom Schmp. 66°—67,5°. Daraus muss man schliessen, dass unter den angeführten Bedingungen das Brom nicht in eine der Phenylgruppen oder die Methylgruppe tritt, denn für diesen Fall ist bei Einwirkung von überschüssigem Brom ein bromreicheres Produkt zu erwarten, weil von den in Betracht kommenden Wasserstoffatomen mindestens immer zwei gemäss ihrer gleichwertigen Stellung im Molekul gleiches chemisches Verhalten zeigen werden. — Ausgezeichnet durch seine Stellung ist das an das mittlere Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatom. Gerade diese Stellung desselben an einem sonst mit stark negativen Gruppen verbundenen Kohlenstoffatom macht eine schnell verlaufende Substitution erklärlich, denn als solche muss die Reaktion infolge des raschen Auftretens von Bromwasserstoff aufgefasst werden. — Das Brom hat sicherlich die Stelle dieses Wasserstoffatoms eingenommen, und die bromierte Methylverbindung erfordert die in obiger Reaktionsgleichung angegebene Konstitutionsformel.

Verhalten der bromierten Methylverbindung gegen Hydroxylamin.

Die Ueberlegung, dass beim Einwirken von Hydroxylamin auf die bromierte Methylverbindung die Bildung des Isoxazolringes infolge der Abspaltung von 2 Mol. Wasser nur durch compliciertere Reaktionsvorgänge möglich sei, liess es nicht unmöglich erscheinen, dass in diesem Falle beide Sauerstoffatome der Methylverbindung mit Hydroxylamin in Reaktion treten würden. Das dann entstehende Dioxim würde den endgültigen Beweis für die Diketonformel der Methylverbindung liefern.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche hatten je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Resultate.

Erster Versuch. Die bromierte Methylverbindung wurde mit mehr als zwei Molekulen salzsaurem

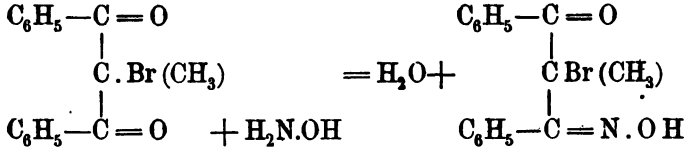
Digitized by Google

Hydroxylamin in Alkohol gelöst, und die Lösung sechs Tage sich selbst überlassen. Dann wurde der Alkohol im Vakuum über Schwefelsäure abgedunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Nach dem vierten Umkrystallisieren waren die sich ausscheidenden Nadeln immer noch gelblich gefärbt, und sie schmolzen ziemlich unscharf bei 154°—158° unter Zersetzung. Sie enthielten sowohl Stickstoff wie Halogen. Die Analyse hatte folgendes Ergebnis:

I. 0,2063 g Substanz gab 0,4330 g CO_2 und 0,0789 g H_2O
II. 0,2832 g „ „ 0,5953 g „ „ 0,1108 g „
III. 0,1135 g „ „ 4,8 ccm N bei 20,5° u. 750 mm.
IV. 0,1950 g „ „ 0,1091 g Ag Br entsp. 0,0464 g Br.

Gefunden:				Berechnet
I.	II.	III.	IV.	f. $C_{16}H_{14}NBrO_2$:
57,24% C	57,33% C	—	—	C_{16} 57,83%
4,25% H	4,35% H	—	—	H_{14} 4,22%
—	—	4,19% N	—	N 4,22%
—	—	—	23,81% Br.	Br 24,09%
—	—	—	—	O_2 9,64%
				100,00.

Demnach entspricht die stattgehabte Reaktion der Gleichung



Das Reaktionsprodukt stellt ein bromiertes Monoxim dar.

Zweiter Versuch. Der erste Versuch mit salzsaurem Hydroxylamin wurde bei höherer Temperatur wiederholt. Zu diesem Zwecke wurde die bromierte Methylverbindung mit überschüssigem (mehr als 2 Mol.) salzsaurem Hydroxylamin und ca. 10 ccm Alkohol in ein Glasrohr eingeschmolzen und allmählich auf 120° im Bombenofen erwärmt. Beim Oeffnen des erkalteten

Digitized by Google

Rohres war ein geringer Druck zu bemerken. Die Flüssigkeit im Rohre war vollkommen klar, erst beim Schütteln begann eine lebhafte Ausscheidung blättriger, glänzender Krystalle. Dieselben wurden abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Sie enthielten Stickstoff, aber kein Halogen. — Durch sein Aussehen — schön flimmernde Blättchen — und durch seinen Schmelzpunkt 124°—125° dokumentierte sich der Körper als das 1-3-diphenyl 2-methyl-Isoxazol. Letzteres entstand auch aus dem Monoxim durch Wasserabspaltung, sowie durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf die Methylverbindung bei höherer Temperatur.

Die Bildung des Isoxazols im vorliegenden Falle ist nicht leicht verständlich. Man ist genötigt, auf Grund der leichten Oxydierbarkeit des Hydroxylamins eine Zwischenwirkung dieses Körpers, der ja im Ueberschuss vorhanden ist, anzunehmen. Voraussichtlich wird das Brom in Bromwasserstoff übergeführt, während an seine Stelle im Molekul der Methylverbindung Wasserstoff tritt unter gleichzeitiger Oxydation des Hydroxylamins. Es sind dann die Bedingungen zur Bildung des Isoxazolringes gegeben. Der wirkliche Verlauf der Reaktion entzieht sich der direkten Beobachtung.

Dritter Versuch. Da sich freies Hydroxylamin allgemein als reaktionsfähiger erwiesen hat als das salzsaure Salz, so wurde noch ein dritter Versuch mit der freien Base ausgeführt. — Die bromierte Methylverbindung und etwas mehr als die entsprechende Menge (2 Mol.) salzsaures Hydroxylamin (genau gewogen) wurden getrennt in Methylalkohol gelöst. Die der Salzsäure des Hydroxylaminchlorhydrats entsprechende Menge Natrium wurde genau abgewogen und ebenfalls in Methylalkohol gelöst. Diese Lösung des Natriummethylats wurde zu der Lösung des salzsauren Hydroxylamins gegeben. Das sich ausscheidende Natriumchlorid wurde abfiltriert, und das Filtrat, das die freie Base gelöst enthielt, mit der Lösung der bromierten Methylverbindung vereinigt. — Nach zweitägigem Stehen wurde die Lösung durch Verdunsten des Alkohols über conc. Schwefelsäure im Vakuum eingeengt. Dabei begann alsbald eine

Digitized by Google

Ausscheidung feiner, schneeweisser filziger Nädelchen. Bevor die Lösung ganz eingedunstet war, wurde die Hauptmasse der Nädelchen von der gelblich gefärbten Mutterlauge abfiltriert. Sie enthielten Stickstoff und waren halogenfrei. Bei 218°—219,5° schmolzen sie unter Zersetzung. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der Schmelzpunkt nicht erhöht. Durch vollständiges Eindunsten der Mutterlauge wurde noch etwas weniger reines Produkt gewonnen. Mit dem reinen Produkt wurden folgende Bestimmungen gemacht.

I. 0,1383 g Substanz gab 0,3864 g CO_2 u. 0,0662 g H_2O
II. 0,1643 g „ „ 0,4633 g „ „ 0,0837 g „
III. 0,2128 g „ „ 16,1 ccm N bei 25° u. 752 mm
IV. 0,1455 g „ „ 10,9 ccm N bei 23,5° u. 756 mm.

Gefunden:				Berechnet
I.	II.	III.	IV.	f. $C_{32}H_{27}N_3O_3$:
76,21% C	76,82% C	—	—	C_{32} 76,65%
5,32% H	5,66% H	—	—	H_{27} 5,39%
—	—	8,58% N	8,61% N	N_3 8,39%
—	—	—	—	O_3 9,58%
				100,00

Die Molekularformel $C_{32}H_{17}N_3O_3$ wurde aus den Mittelwerten der Analyse berechnet. Für die Aufstellung einer Konstitutionsformel für die vorliegende Verbindung fehlt nach der Analyse jeglicher Anhaltspunkt, und die Anstellung weiterer Versuche mit derselben musste aus Mangel an Material unterbleiben. Aber sicher ist, dass auch diesmal kein Dioxim entstanden ist, denn für dasselbe berechnet sich die prozentische Zusammenstellung

C_{16} 71,64 %
H_{16} 5,97 %
N_2 10,45 %
O_2 11,94 %

Verhalten der bromierten Methylverbindung gegen Hydrazinhydrat.

Zu der alkoholischen Lösung der bromierten Methylverbindung wurde überschüssiges Hydrazin in Form

Digitized by Google

einer 50 prozentigen wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat gegeben. Schon nach mehrstündigem Stehen hatte eine Krystallabscheidung stattgefunden.

Der Alkohol wurde schliesslich über Schwefelsäure im Vakuum abgedunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse bestand aus Blättchen, die am Kupferdraht die farblose Bunsenflamme schwach grün färbten, also noch Halogen enthielten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren blieb diese Reaktion aus. Die halogenfreien Blättchen schmolzen ohne Zersetzung bei 221°—222°, und ihre Analyse stimmse auf die Formel $C_{16}H_{14}N_2$.

I. 0,1417 g Substanz gab 0,4244 g CO_2 u. 0,0802 g H_2O
II. 0,1511 g „ „ 0,4524 g „ „ 0,0862 g „
III. 0,2464 g „ „ 26,8 ccm N bei 21° u. 747 mm.

Gefunden:			Berechnet
I.	II.	III.	für $C_{16}H_{14}N_2$:
81,68 % C	81,71 % C	—	C_{16} 82,05 %
6,29 % H	6,34 % H	—	H_{14} 5,98 %
—	—	12,26 % N	N_2 11,97 %
			100,00

Die Einwirkung des Hydrazins auf die bromierte Methylverbindung hat also denselben Erfolg wie auf die Methylverbindung selbst: es ist auch hier das 1-3-diphenyl 2-methyl-Pyrazol entstanden. Die Eliminierung des Broms durch das überschüssige Hydrazin ist der Reaktion von salzsaurem Hydroxylamin bei höherer Temperatur und der von freiem Hydroxylamin (s. oben) analog und auf Oxydation des Hydrazins zurückzuführen.

Reduktion der Methylverbindung.

Sind die beiden Sauerstoffatome im Molekul der Methylverbindung in gleicher Weise an Kohlenstoff gebunden, so werden sie bei Einwirkung von nascierendem Wasserstoff gleiches Verhalten zeigen, andernfalls wird dasselbe verschieden sein. Die Reduktion der Methylverbindung könnte demgemäss zu Produkten führen, die sichere Schlüsse auf die Konstitution gestatten.

Die Methylverbindung wurde in der ungefähr 30-

Digitized by Google

fachen Menge Eisessig gelöst und mit Zinkstaub auf dem Sandbade am Rückflusskühler 9 Stunden gekocht. Von Zeit zu Zeit wurde etwas frischer Zinkstaub hinzugegeben. Die Flüssigkeit wurde dann vom Zink abfiltriert und in etwa 1 Liter kalten Wassers gegossen; durch Abscheidung der organischen Substanz trat Trübung ein. Das unverbrauchte Zink wurde in Salzsäure gelöst, wobei Verunreinigungen des Zinks als lockere, kohlige Masse zurückblieben. Die essigsaure Emulsion, die salzsaure Lösung und der Rückstand wurden ausgeäthert. Die ätherischen Auszüge wurden vereinigt und mit Wasser gut gewaschen, wobei die Hauptmenge der Säure von dem Wasser aufgenommen wurde. Dann wurden sie über calcinierter Soda stehen gelassen, um den Rest der im Aether gelösten Essigsäure zn binden und sie gleichzeitig zu entwässern. Nach dem Filtrieren und Verdunsten des Aethers blieb ein Oel zurück, das bei mehrwöchigem Stehen über Schwefelsäure im Vakuum und auch nach dem Impfen mit Krystallen der Methylverbindung nicht fest wurde. Eine Analyse gab folgendes Resultat:

0,1436 g Substanz gab 0,4237 g CO_2 und 0,0979 g H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}O_2$:	für $C_{16}H_{18}O_2$:
80,47 % C	C_{16} 80,67 %	C_{16} 79,34 %
7,58 % H	H_{14} 5,88 %	H_{18} 7,44 %
—	O_2 13,45 %	O_2 13,22 %
	100,00	100,00

Eine zweite Portion wurde unter gleichen Bedingungen 13 Stunden der Reduktion unterworfen. Das resultierende Oel konnte gleichfalls nicht zur Krystallisation gebracht werden. Es gab folgende Analysenzahlen:

0,1702 g Substanz gab 0,4959 g CO_2 und 0,1215 g H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{18}O_2$:
79,46 % C	C_{16} 79,34 %
7,96 % H	H_{18} 7,44 %
—	O_2 13,22 %
	100,00

Digitized by Google

Da diese Analyse einen Dialkohol vermuten liess, so wurde zum sicheren Nachweis eines solchen das Oel mit Phenylisocyanat behandelt. Zutreffenden Falls würde dann ein Urethanderivat entstehen. Das Oel wurde mit einem reichlichen Ueberschuss von Phenylisocyanat übergossen; beim Schütteln löste es sich vollständig darin. Nach 2 Tagen hatten sich einige winzige Kryställchen aus der Lösung abgeschieden. Da nach weiteren 5 Tagen ihre Menge nicht zugenommen hatte, wurden sie abfiltriert und das Phenylisocyanat mit Petroläther ausgewaschen. Durch ihren Schmelzpunkt, der bei 233° lag, erwiesen sich die Krystalle als sym. Diphenylharnstoff, in den das Phenylisocyanat bekanntlich bei Einwirkung von Wasser übergeht. Ein Urethanderivat, das auf einen entstandenen Alkohol hätte schliessen lassen, konnte nicht isoliert werden.

Es wurde dann noch eine Probe 20 Stunden mit Zink und Eisessig reduciert. Die Analysenzahlen zeigen, dass nach dieser Zeit die Reduktion schon weiter als bis zum Alkohol gegangen ist, oder es sind unter Wasseraustritt und Vereinigung mehrerer Molekule compliciertere Verbindungen entstanden.

I. 0,1858 g Substanz gab 0,5611 g CO_2 u. 0,1242 g H_2O
II. 0,1127 g „ „ 0,3393 g „ „ 0,0776 g „

Gefunden:				Berechnet für $C_{32}H_{34}O_3 = 2C_{16}H_{18}O_2 - H_2O$:	
I.		II.			
82,36 %	C	82,11 %	C	C_{32}	82,40 %
7,42 %	H	7,65 %	H	H_{34}	7,30 %
—		—		O_3	10,30 %
					100,00

Ein Reduktionsversuch mit Natriumamalgam verlief resultatlos. Er wurde in alkokolischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen, und das Amalgam in fein zerkleinertem Zustande unter tüchtigem Rühren und Einleiten von Kohlensäure innerhalb zehn Stunden hinzugegeben. Das Reduktionsprodukt war ein fast farbloses Oel, das nach mehrtägigem Stehen über Schwefelsäure fast vollständig erstarrte. Die nadligen Krystalle, die beim Umkrystallisieren aus Al-

Digitized by Google

kohol entstanden, schmolzen bei 82°—83° und waren daher unveränderte Methylverbindung.

So blieb die Reduktion der Methylverbindung belanglos für den Konstitutionsnachweis.

Versuche zur Darstellung einer Dimethylverbindung.

Die gut getrocknete Methylverbindung wurde in absolut trocknem und alkoholfreiem Aether (über Natrium getrocknet) gelöst und die auf ein Molekul berechnete und genau abgewogene Menge Natrium in Drahtform dazugethan. Es trat eine gleichmässige und lang andauernde Wasserstoffentwickelung ein, während sich gleichzeitig ein weisser flockiger Niederschlag — offenbar eine Natriumverbindung — bildete. Als nach zweitägigem Stehen trotz häufigen Umschüttelns die Reaktion noch nicht vollendet war, und immer noch unverbrauchtes metallisches Natrium vorhanden war, wurde noch 8 Stunden am Rückflusskühler erwärmt. Nun war alles metallische Natrium verschwunden. Nach einem Zusatz von überschüssigem Methyljodid wurde wieder 16 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Während der Zeit wurde noch einigemale etwas Methyljodid nachgegeben. Die Lösung wurde nicht klar, und einige Tropfen derselben mit Wasser versetzt gaben immer noch alkalische Reaktion. Trotzdem wurde der Niederschlag nun abfiltriert und mit abs. Aether gewaschen.

Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein schwach gelb gefärbtes Oel zurück. Dasselbe siedete bei 212° bis 213°. Hierdurch, sowie durch seine Reaktion mit Semicarbazid zu einem Semicarbazon vom Schmelzpunkt 175°—177° erwies es sich als das durch Spaltung der Methylverbindung mit alkoholischem Kali erhaltene Aethylphenylketon.

Der Filterrückstand wurde in Wasser gelöst; die fast vollständig klare Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert — es trat Trübung ein — und ausgeäthert. Der über entwässertem Natriumsulfat getrocknete Aether hinterliess nach dem Verdunsten einen festen Körper, der in Natronlauge löslich und sublimationsfähig war.

Digitized by Google

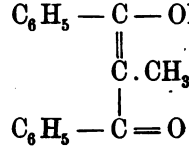
Die durch Sublimation zwischen zwei Uhrgläsern erhaltenen Blättchen schmolzen bei 120°—121°. Die Identität dieses Körpers mit Benzoesäure steht ausser Zweifel.

Diese Spaltung der Methylverbindung in Benzoesäure und Aethylphenylketon kann — wie leicht ersichtlich ist — nur erfolgen, wenn genügend Wasser im Reaktionsgemisch ist oder dazutreten kann. Da Aether verhältnismässig hygroskopisch ist, wurde derselbe Versuch in Benzollösung wiederholt. Der Verlauf der Reaktion und das Resultat waren genau dieselben, trotzdem alle gebräuchlichen Vorsichtsmassregeln zum Fernhalten der Feuchtigkeit getroffen wurden. Abgesehen davon, dass beim Abwägen und Einführen des Natriums schon ein Teil desselben in NaOH überging, entzog es sich der Beobachtung, wie die zum Vollzug der Spaltung nötige Wassermenge in das Reaktionsgefäss gelangte.

Wenn die Versuche so den gewünschten Erfolg, eine Dimethylverbindung herzustellen, nicht hatten, so wiesen sie doch auf eine enorm leichte Spaltbarkeit der Methylverbindung hin, die sehr wohl bemerkenswert ist.

Schlussbetrachtung.

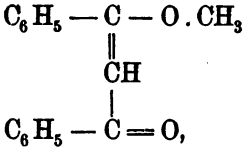
Das Ausbleiben der Reaktionen bei Behandlung der Methylverbindung mit Phenylisocyanat und ihrer alkoholischen Lösung mit Eisenchlorid und mit alkoholischer Kupferacetatlösung geben, wie schon bei Beschreibung der Versuche gesagt wurde, den sicheren Beweis, dass das Molekul der Methylverbindung keine Hydroxylgruppe enthält. Es ist somit die Konstitutionsformel



ausgeschlossen.

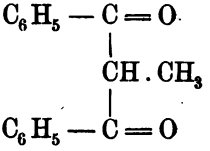
Digitized by Google

Gegen die Bindung der Methylgruppe an Sauerstoff, also eine Verbindung von der Formel

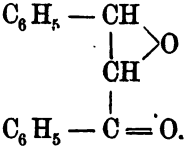


sprechen die Bildungen des Isoxazols und der beiden Pyrazole und besonders die Spaltung in Benzoësäure und Aethylphenylketon.

Diese Reaktionen lassen sich am besten mit der Diketonformel



erklären. Gegen diese Konstitutionsformel sind das Vorhandensein eines Monoxims und die Thatsache anzuführen, dass unter keinen Bedingungen ein Dioxim darzustellen war. Die analogen Erscheinungen hatten Löwenheim veranlasst, für das von ihm durch Einwirkung von 2 Mol. Kaliumhydrat auf 1 Mol. Benzylidenacetophenondibromid dargestellte Isomere des Claisenschen Dibenzoylmethans eine äthylenoxydartige Bindung des zweiten Sauerstoffatoms anzunehmen:



Da Löwenheim in dem Claisenschen Körper noch das wahre Dibenzoylmethan vor sich zu haben glaubte, und sein Isomeres sicher keine Hydroxylgruppen enthielt, so war seine Annahme erklärlich. Nachdem aber der Claisensche Körper als α-Oxybenzylidenacetophenon erkannt ist, steht es ausser Zweifel, dass das Löwenheimsche Isomere das wahre Dibenzoylmethan ist.

Digitized by Google

Digitized by Google